

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179589

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 8 G 63/685

C 0 8 K 5/3412

C 0 8 L 67/02

識別記号

NNN

K J Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-323835

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 梅田 雅巳

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(72) 発明者 山田 裕憲

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルエラストマーの製造法

(57) 【要約】

【構成】 芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリオキシアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーの製造法において、ポリエーテルエステルエラストマーの重合が実質的に終了する前の段階において、芳香族ポリエステルを追加時に添加し、ビスラクタム化合物の存在下に重合を行なうことを特徴とするポリエーテルエステルエラストマーの製造法。

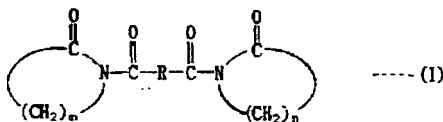
【効果】 優れた弾性性能および伸度を維持しつつ、強度が向上し、融着性が抑制された弾性糸を得ることが可能なポリエーテルエステルエラストマーを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリエステルをハードセグメントとしポリオキシアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーの製造法において、ポリエーテルエステルエラストマーの重合が実質的に終了する前の段階において、芳香族ポリエステルの追加的に添加し、ビスラクタム化合物の存在下に重合を行なうことを特徴とするポリエーテルエステルエラストマーの製造法。

【請求項2】 該ビスラクタム化合物は下記一般式 (1)

【化1】



【但し式中Rは2価の脂肪族、脂環族または芳香族一炭化水素基を示し、mおよびnは独立して3～7の整数を示す。】で表わされる請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエーテルエステルエラストマーの製造法に関し、詳しくは優れた弾性性能と耐熱性を有し且融着が抑制された弾性系の素材として有利に用いることのできるポリエーテルエステルエラストマーの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、樹脂用途としてポリエーテルエステルブロック共重合体タイプのエラストマーが使用され始めている。このポリエーテルエステルエラストマーとしては、ポリブチレンテレフタレート鎖をハードセグメントとし、ポリオキシテトラメチレン鎖をソフトセグメントとするものが代表的である。

【0003】この種のエラストマーから溶融紡糸して得られる弾性系の伸長回復率は、ポリウレタンを素材とする従来からの弾性系には及ばない。これは、共有結合による架橋構造を有するポリウレタンとは異なりエラストマーのハードセグメントの結晶によってその分子鎖をつなぎ止めているので、永久歪が大きく、その結果伸長回復率などの弾性的性能がポリウレタンと比べて劣ることによる。

【0004】一方、ポリエチレンテレフタレート鎖をハードセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーはポリブチレンテレフタレート鎖をハードセグメントとするものより弾性性能および耐熱性において優れるが、結晶化速度が遅いために種々の不具合がある。例えば製造直後のチップは粘着性を有し、その結果チップが再度解砕不可能なまでに強固に融着する不具合、そしてこのチップから溶融紡糸して紙管に巻き取った直後の弾

性系も同じく粘着性を有するため、そのまま冷却すると糸のはぎとりが困難になるなどの不具合がある。

【0005】加えてポリエチレンテレフタレート鎖をハードセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーは、テレフタル酸またはそのジメチルエステル、エチレングリコールおよびポリオキシアルキレングリコールを重縮合することによって製造できるが、重縮合の速度が遅いために十分な強度の弾性系を製造し得る程の重合度のものが得られ難く、この点の改善も要望されている。

【0006】一方、特開昭51-111895号公報には、2種以上のポリエステルを溶融混合せしめてブロック化反応し、かくしてポリエステルブロック共重合体を得る方法において、ブロック化反応が実質的に終了した後、ラクタム化合物を添加する方法が記載されている。この方法は2種以上のポリエステルのブロック共重合体を得る際に、ラクタム化合物の使用によりランダム化反応を抑制または防止する方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の第1の目的は、溶融紡糸により弾性系の製造が可能であり、弾性性能および耐熱性に優れた、ポリエーテルエステルエラストマーの製造法を提供することにある。

【0008】本発明の第2の目的は、前記特性および利点を有する芳香族ポリエステルのハードセグメントとし、ポリオキシアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーの製造法を提供することにある。

【0009】本発明の第3の目的は、そのチップの融着が実質的に抑制され且つ生産性に優れたポリエーテルエステルエラストマーの製造法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、溶融紡糸して得られる弾性系の膠着が実質的に抑制され且つ強度が改善された弾性系を得ることが可能なポリエーテルエステルエラストマーの製造法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究によれば、前記本発明の目的は芳香族ポリエステルのハードセグメントとしポリオキシアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマーの製造法において、ポリエーテルエステルエラストマーの重合が実質的に終了する前の段階において、芳香族ポリエステルの追加的に添加し、ビスラクタム化合物の存在下に重合を行なうことを特徴とするポリエーテルエステルエラストマーの製造法によって達成されることが見出された。以下本発明方法について更に具体的に説明する。

【0012】本発明においてポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルとは、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、エ

チレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルが好ましい。ここで“主たる”とは、通常70モル%以上、好ましくは80モル%以上を指す。

【0013】芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸およびジフェニルスルホンジカルボン酸等が例示され、全酸成分の80モル%以上は同一の酸から成ることが好ましい。一方、エチレングリコールと併用できるグリコール成分としては、テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコールおよびヘキサメチレングリコール等が例示される。ハードセグメントとしての芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート或いはこれらのそれぞれの共重合ポリエステルが好ましい。

【0014】本発明においてポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントを構成するポリオキシアルキレングリコールとは、前記例示したグリコール自体の重合体を意味し、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、或いはこれらの共重合体等が例示される。ポリオキシアルキレングリコールの分子量としては500~6000が好ましく用いられ、800~3000が特に好ましい。

【0015】ポリエーテルエステルエラストマー中のハードセグメント/ソフトセグメントの比率は、要求する性能によって任意に変更するが、通常は重量基準で10/90~50/50、好ましくは15/85~45/55が用いられる。又、該ポリエーテルエステルエラストマーの重合度は、要求する性能によって任意に設定するが、通常はオルソクロロフェノール溶液中35℃で測定した極限粘度として1.0~1.8の範囲のものが好適である。

【0016】該ポリエーテルエステルエラストマーは、通常の共重合ポリエステルの製造法に従って製造する。具体的には芳香族ジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステルとグリコール成分及びポリオキシアルキレングリコールを反応器に入れ、触媒の存在下又は不存在下で直接エステル化或いはエステル交換反応し、更に高真空中で重合反応を行なって所望の重合度まで上げる方法である。ポリオキシアルキレングリコールは場合によっては重合初期に添加しても共重合しうることもあり添加時期は任意である。

【0017】該ポリエーテルエステルエラストマーには通常のポリエステルと同じく、艶や消剤、顔料（例えばカーボンブラック等）、酸化防止剤（例えばヒンダーフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物等）、紫外線吸収剤（例えばベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾ

ール化合物、サリシレート化合物等）などの各種添加剤を含んでいても何らさしつかえない。

【0018】本発明方法はポリエーテルエステルエラストマーの重合が実質的に終了する前の段階において、芳香族ポリエステルを追加的に添加する。その時期は重合が完了する以前の段階であればよいが、好ましくは或る程度重合が進み、後期の段階、例えば前記極限粘度が0.9~1.5の範囲、望ましくは1.0~1.4の段階になって芳香族ポリエステルを添加するのが有利である。

【0019】追加的に添加される芳香族ポリエステルは、前記したハードセグメントを形成する芳香族ポリエステルの中から選択することができ、ポリエーテルエステルエラストマー中のハードセグメント成分と同種であつても異なつてもよい。追加的に添加される芳香族ポリエステルはオルソクロロフェノール溶液中、35℃で測定された極限粘度が0.4~1.2の範囲のものが好ましい。

【0020】追加的に添加される芳香族ポリエステルは、ポリエーテルエステルエラストマーに対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~15重量%の範囲で加えられる。0.1重量%より少ないと添加効果が少なく、一方20重量%を越えると相分離がはげしくなり弾性系としての特性が悪化する。

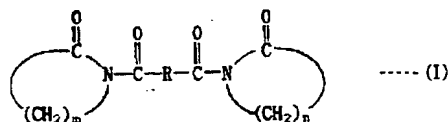
【0021】例えばハードセグメントがポリエチレンテレフタレートでありソフトセグメントがポリアルキレンオキシドグリコールであるポリエーテルエステルエラストマーは、弾性性能が良く、比較的高い融点を有するエラストマーであるが強度が充分とは云えず、その生産過程においてチップの融着、糸の膠着性などが問題となる。しかし本発明に従って、追加的に芳香族ポリエステルを添加し、ビスラクタム化合物の存在下に反応させることによつて、得られる弾性糸の強度が向上し、チップの融着および糸の膠着が抑制される。

【0022】かくして追加的に添加される芳香族ポリエステルは結晶化速度が速く融点が200~270℃の範囲のものが好ましく、好適な具体例としてはポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートが挙げられ、とりわけポリブチレンテレフタレートが特に好ましい。ポリブチレンテレフタレートは結晶化速度が速く、結晶サイズが大きいので特に好ましい。

【0023】本発明の方法において使用されるビスラクタム化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物が好ましい。

【0024】

【化2】



【0025】〔但し式中は2価の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素基を示し、mおよびnは独立して3～7の整数を示す。〕

【0026】前記一般式(I)のビスラクタム化合物においてRの2価の炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、テトラメチレン基などの炭素数1～10、好ましくは1～5の脂肪族炭化水素基；例えばシクロブチレン基、シクロヘキシル基などの炭素数3～8、好ましくは4～6の脂環族炭化水素基；例えばフェニレン基、ピフェニレン基などの炭素数6～15、好ましくは6～12の芳香族炭化水素基を挙げることができる。また前記一般式(I)においてmおよびnは、独立して3～7の整数、好ましくは4～6の整数である。

【0027】前記ビスラクタム化合物の具体例としては、例えばN,N'-ビスオキサゾルピロリドン、N,N'-ビスアジホイルピロリドン、N,N'-ビスセバコイルピロリドン、N,N'-ビステレフタロイルピロリドン、N,N'-ビスイソフタロイルピロリドン、N,N'-ビスアジボイルカプロラクタム、N,N'-ビステレフタロイルカプロラクタム、N,N'-ビスイソフタロイルカプロラクタム、N,N'-ビスアジボイルラウロラクタム、N,N'-ビステレフタロイルラウロラクタム等の如きN,N'-ビスアシルラクタム類を挙げることができる。

【0028】前記一般式(I)で示されるビスラクタム化合物は、ポリエーテルエステルエラストマーに対して、0.01～3.0重量%好ましくは0.1～2.0重量%の範囲添加される。添加量が0.01重量%未満であると、チップの融着性を制御する効果が小さくおよび弾性系の強度を向上する効果が少ない。一方、3重量%を越えると弾性系としての性能は低下し着色の問題も発生する。

【0029】ビスラクタム化合物は、追加的な芳香族ポリエステルを添加し、それぞれ重合反応器中で溶融後直ぐ添加するか或いは少なくとも30分以内に添加することが好ましい。添加時期は芳香族ポリエステルおよびビスラクタムの種類によって適宜決定される。ビスラクタムを添加した後、ポリエーテルエステルエラストマーは前記所望の重合度に到達するまで重合反応が継続される。

【0030】

【実施例】以下本発明方法を実施例を掲げて説明する。
実施例1～3

ジメチルテレフタレート、エチレングリコール(ジメチルテレフタレート/エチレングリコール=1/2:モル比)、数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール(PTMG)を表1のエラストマーの重合比になるように反応器に仕込み、触媒としてトリメリット酸チタン(ジメチルテレフタレートに対して120ミリモル%)を添加して内温180℃でエステル交換反応を行った。理論量の約70%のメタノールが留出した時点で、250℃まで昇温して重合反応を開始した。重合反応は30分かけて30mmHgとして次の30分で1mmHg以下としてその後80分間重合反応を継続した。溶融重合状態のまま反応器にポリテトラメチレンテレフタレート(PBT,極限粘度(IV)=0.80)を表1に記載の量を添加し、そのまま減圧下5分後NN'-テレフタロイルビスカプロラクタムを表1に記載の量を添加し、更に減圧下で反応させて反応を終了した。

【0031】かくして得られたポリマーをそれぞれ120℃で2時間乾燥後、245℃で溶融し、26個のノズルを有する紡糸口金から8.9g/分の吐出量で押し出し、2個のゴデッドローラーを介して、400m/分の速度で巻き取り、弾性系を得た。この弾性系の強伸度、瞬間伸長回復率(200%弾性回復率)、Tm、チップの融着状態の評価を表2に示した。

【0032】なお表1中“PTMG”はポリテトラメチレングリコールを、“PET”はポリエチレンテレフタレートを、“添加PBT”は追加的に添加されたポリテトラメチレンテレフタレートを意味する。また表2中チップの融着性の評価は○が融着性なし、△が融着が少しあり、×が融着ありを示す。

【0033】比較例1

表1のポリマー組成となるようにジメチルテレフタレート、エチレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールを反応器に仕込み、実施例1～3と同様に重合し、但し追加的にポリテトラメチレンテレフタレートおよびN,N'-テレフタロイルビスカプロラクタムは添加しないで反応を行った。その結果を表2に示した。

【0034】比較例2

前記比較例1において、N,N'-テレフタロイルビスカプロラクタムを実施例1～3と同様の時期に添加して重合を行った。その結果を表2に示した。

【0035】

【表1】

表1

	ポリマー組成			N,N'-テレフタロイルビス(4-ロクタム	
	PTMG wt%	PET wt%	添加PBT wt%	添加量 (wt%対ポリマー)	添加時期 PBT添加後
実施例1	65	30	5	1.0	5分
" 2	65	33	2	1.0	5分
" 3	65	20	15	1.0	5分
比較例1	65	35	—	—	—
" 2	65	35	—	1.0	—

【0036】

* * 【表2】

表2

	強度	伸度	200%弾性回復率	Tm	融着性
	g/dc	%	%	℃	
実施例1	0.89	671	86	210.220	○
" 2	0.81	703	88	211.219	○
" 3	0.86	659	84	208.222	○
比較例1	0.46	724	87	210	×
" 2	0.54	680	86	208	×~△

【0037】これらの結果から明らかなように本発明によるポリエーテルエステルエラストマー（実施例1～3）は、優れた弾性性能および伸度を保持しつつ、強度が向上し、融着性は抑制されていることが理解される。これに対し比較例1および2の場合は、強度が不十分で且つ融着性に不満足な弾性系が得られている。

【0038】

【発明の効果】本発明のポリエーテルエステルエラストマーの製造方法によれば優れた弾性性能および伸度を維持したまま、強度が向上し融着性が抑制された弾性系を得ることができるポリマーが提供される。



THIS PAGE BLANK (USPTO)